



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

VICTOR CÉSAR SANTOS FREIRE

Cinética de Biossorção de Corante Orgânico em Resíduos de Crustáceos encontrados no Estado de Sergipe.

São Cristóvão - SE

2019

VICTOR CÉSAR SANTOS FREIRE

Cinética de bio sorção de Corante Orgânico em Resíduos de Crustáceos encontrados no Estado de Sergipe

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas.

São Cristóvão - SE

2019

VICTOR CÉSAR SANTOS FREIRE

Cinética de Biossorção de Corante Orgânico em Resíduos de Crustáceos
encontrados no Estado de Sergipe

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) submetido e aprovado pela banca examinadora e pelo Departamento de Engenharia Ambiental (DEAM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) em 6 de dezembro de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenheiro Ambiental e Sanitária.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas – Orientador

Universidade Federal de Sergipe – DEAM/CCET

Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Universidade Federal de Sergipe – DEQ/CCET

Prof. Dr. José Jailton Marques

Universidade Federal de Sergipe – DEAM/CCET.

Agradecimentos

Chegou a hora de agradecer a todos que foram importantes nessa trajetória, pessoas que me passaram muita força para continuar e **NUNCA DESISTIR**.

Agradeço primeiramente a **DEUS**, pois sem ele não teria chegado a esse momento. Foram incontáveis as vezes em que fiquei morrendo de vontade de jogar vídeo game o dia todo e minha consciência me mandava estudar, porque teria prova e a matéria estava acumulada. Tantos foram os finais de semana em que fiquei em casa estudando, porque algo me dizia para não sair, em parte sei que foi minha consciência, mas sei que **ELE** não me deixou só.

Agradeço também aos **MEUS PAIS**, minha **MÃE** que tantas vezes acordou cedo pra fazer meu café da manhã para eu não chegar com fome na UFS e acabar comendo besteira, sempre me desejando bom dia, mas nunca boa sorte quando eu ia fazer as provas falando que sorte era para quem não estudava. Sou grato demais ao meu **PAI**, sempre me ajudando com as despesas, eram muitas xerox, muita gasolina investida, espero um dia poder dar o retorno que ele merece, acho até que ele queria mais a chegada desse momento do que eu.

Agradeço aos meus irmãos, **FLÁVIO** que no início do curso era meu “uber”, me levando à ufs às 06:30h e me pegando às 13h; **LUCAS** que antes que eu tivesse um ataque de nervos com qualquer problema com meu notebook ele sempre estava ali pra resolver.

Agradeço aos meus amigos de faculdade, pessoas como **CAMILA MARIA, DIEGO ANDRADE, GABRIELA CAVALCANTE** que me ajudaram demais com as listas “gigantescas” de exercício que precisei responder tanto no curso de ENGENHARIA ELÉTRICA quanto no de ENGENHARIA AMBIENTAL. E também aos amigos que sofriam comigo para responder as tais listas: **LIVIA MIRELLE, THAYANNE RODRIGUES**.

Agradeço aos **PROFESSORES DO DEAM** em especial ao professor **JEFERSON** e sua equipe de iniciação científica, formada por ele, **ANDRÉ** e **ELLEN**, que me estendeu a mão nesse fim de curso e também são parte integrante deste trabalho.

Agradeço ao **Prof. Dr. ROBERTO RODRIGUES DE SOUZA**, pelo apoio, cedendo as instalações e equipamentos do **LABAM** para realização deste trabalho.

Agradeço ao **SGT VALDIR** que nunca botou empecilho aos meus estudos, e no que eu precisava sempre ajudou.

A última pessoa que agradeço é a minha **NOIVA, VANDA**, pois, me ajudou a crescer e evoluir como ser humano, confiando mais em mim do que eu mesmo, me assistindo estudar, me ajudando a ter paciência com a **DEMORA** que foi para que esse momento chegasse e manter minha sanidade mental.

Resumo

O processo de degradação dos recursos hídricos vem se acentuando devido ao crescente número de atividades industriais, que lançam seus efluentes contendo contaminantes, tais como, metais pesados e corantes orgânicos; sem tratamento adequado, em corpos d'água. A técnica de adsorção é bastante empregada no tratamento desses efluentes líquidos, porém, adsorventes tradicionais como carvão ativado apresentam alto custo. Nesse contexto da utilização da biossorção empregando biossorventes alternativos e baratos, este trabalho de pesquisa teve como objetivo estudar cinética de sorção do azul de metileno em biomassas de crustáceos encontrados no estado de Sergipe, tais como caranguejo (*Ucides cordatus*), siri (*Callinectes exasperatus*), guaiamum (*Cardisoma guanhumi*) e ostra (*Crassostrea brasiliana*). Os resíduos dos crustáceos coletados nos bares da orla de Aracaju-SE, foram lavados e moídos, em seguida foram caracterizados quanto ao ponto de carga zero (PCZ), foi também avaliada a influência do pH na eficiência de remoção do azul metileno pelas biomassas dos crustáceos. Em seguida, foram obtidos os dados cinéticos através de experimentos em batelada e foi feita a modelagem. As biomassas apresentaram PCZ levemente básico a básico: caranguejo (7,75), siri (9,25), guaiamum (9,75) e ostra (8,25). Desta forma apresentaram maior eficiência de remoção em $\text{pH} \approx 11$, a biomassa do guaiamum foi a que apresentou maior eficiência de remoção, 82%, seguida da ostra com 78%, siri, 77% e caranguejo com 63%. Porém, as biomassas apresentaram moderada eficiência de remoção na faixa de pH de 3 a 7. A cinética foi rápida, atingindo equilíbrio entre 10 a 20 minutos e os dados cinéticos se ajustaram bem ao modelo de pseudo segunda ordem, sendo a biomassa do caranguejo a que se adaptou melhor a esse modelo. As biomassas dos crustáceos se apresentaram como biossorventes promissores, podendo ser utilizadas em conjunto com adsorventes tradicionais, sem a necessidade do ajuste de pH do efluente, e com rápida cinética de sorção do azul de metileno.

Palavras chave: Biossorção, Crustáceos, Azul de Metileno, Cinética.

Abstract

The process of degradation of water resources has been accentuated due to the growing number of industrial activities, which release their effluents containing contaminants such as heavy metals and organic dyes; without proper treatment, in water bodies. The adsorption technique is widely used in the treatment of these liquid effluents, however, traditional adsorbents such as activated carbon have a high cost. In this context of the use of biosorption using cheap and alternative biosorbents, this research work aimed to study sorption kinetics of methylene blue in crustacean biomass found in Sergipe state, such as crab (*Ucides cordatus*), crab (*Callinectes exasperatus*), guaiamum (*Cardisoma guanhumi*) and oyster (*Crassostrea brasiliana*). The crustacean residues collected in the bars of the Aracaju-SE waterfront were washed and ground, then characterized by the zero loading point (PZC), and the influence of pH on the removal efficiency of methylene blue by the biomasses of the plants was also evaluated. crustaceans. Then, kinetic data were obtained through batch experiments and modeling was performed. The biomasses showed slightly basic to basic PCZ: crab (7.75), crab (9.25), guaiamum (9.75) and oyster (8.25). Thus, they had higher removal efficiency at pH ≥ 11 , and the guaiamum biomass presented the highest removal efficiency, 82%, followed by oyster with 78%, crab, 77% and crab with 63%. However, the biomass presented moderate removal efficiency in the pH range from 3 to 7. The kinetics were fast, reaching equilibrium between 10 and 20 minutes and the kinetic data adjusted well to the pseudo-second order model, being the crab biomass. best adapted to this model. The crustacean biomass presented as promising biosorbents and can be used in conjunction with traditional adsorbents, without the need to adjust the effluent pH, and with rapid sorption kinetics of methylene blue.

Keywords: Biosorption, Crustaceans, Methylene Blue, Kinetics.

Lista de Tabelas

Tabela 1- Capacidade máxima de adsorção de azul de metileno em alguns adsorventes, obtidos da isoterma de Langmuir.	17
Tabela 2- Mecanismos de Difusão	22
Tabela 3- Produtos químicos presentes na composição de corantes	26
Tabela 4- Solubilidade dos tipos de corantes utilizados na indústria têxtil.	28
Tabela 5- Efeito do pH na eficiência de remoção do azul de metileno pelas biomassas dos crustáceos.....	35
Tabela 6- Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo primeira Ordem ...	37
Tabela 7- Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudosegunda ordem	37
Tabela 8- Ajuste dos dados experimentais ao modelo Cinético de Webber e Morris.....	37

Lista de figuras

Figura 1- Processo de Adsorção	15
Figura 2- Ponto de Carga Zero (PCZ)	19
Figura 3- Processo de transferência de massa durante a adsorção em um adsorvente poroso.	21
Figura 4- Estrutura do Azul de Metileno.....	28
Figura 5- Fluxograma das etapas experimentais	30
Figura 6- PCZ das biomassas: (a) caranguejo; (b) siri; (c) guaiamum; (d) ostra	33
Figura 7- Influência do pH na remoção do AM pelas Biomassas	34
Figura 8- Cinética de adsorção das biomassas. (a) caranguejo; (b) guaiamum; (c) siri; (d) ostra	36

Sumário

1.0	Introdução	10
1.1	Justificativa	12
1.2	Objetivo geral	13
1.2.1	Objetivos específicos	13
2.0	Fundamentação Teórica	14
2.1	Adsorção	14
2.2	Biossorção	15
2.3	Adsorventes	15
2.4	Parâmetros de adsorção	18
2.4.1	pH	18
2.4.2	Ponto de carga zero (PCZ)	18
2.4.3	Temperatura	19
2.4.4	Natureza do adsorvente	19
2.4.5	Propriedades do adsorbato	20
2.4.6	Tempo de Contato	20
2.5	Cinética de adsorção	20
2.6	Corantes	25
2.6.1	Azul de Metileno	28
3.0	Metodologia	30
3.1	Coleta e Preparo das Biomassas	30
3.2	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	31
3.4	Modelagem dos dados Cinéticos	32
4.0	Resultados e Discussão	33
4.1	Ponto de Carga Zero (PCZ)	33
4.3	Modelagem e Cinética de Adsorção	36
5.0	Conclusões	39
6.0	Referências	40

1.0 Introdução

O tratamento de resíduos contendo corantes orgânicos é de extrema importância para a preservação dos recursos hídricos. Eles são amplamente utilizados na produção industrial de fábricas têxteis, de curtume, de papel e de plástico, assim como em salões de beleza e laboratórios, estes em menor escala. Cerca de 10 mil tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, gerando um consumo anual de 700 mil toneladas no mundo e 26.500 toneladas no Brasil. Como resultado a esses dados, a estimativa de corantes descartados junto aos despejos dos efluentes da indústria têxtil chega a $1,0 \times 10^6$ kg/ano (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Uma vez aplicado ao tecido, o corante deve resistir a agentes responsáveis pelo desbotamento como a lavagem, o suor, a água clorada, a luz, entre outros (SILVA, 2005). O que garante tal resistência aos corantes é a estabilidade de suas moléculas, que os torna de baixa degradabilidade algo que representa um grande obstáculo para o tratamento de efluentes contaminados por esse tipo compostos.

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz et al., 2002).

No tratamento de efluentes contaminados por corantes para atender as leis ambientais, a adsorção é uma técnica de tratamento amplamente utilizada, uma vez que apresenta baixo custo, alta eficiência, simplicidade de operação em relação a outras técnicas utilizadas. Alguns exemplos dos processos industriais que têm aplicação da adsorção são: recuperação de vapores de solventes valiosos, branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais, secagem de gases, remoção de contaminantes em efluentes industriais, dentre outras (JORGE et al., 2015).

A adsorção é uma técnica muito usada no tratamento de resíduos líquidos, sendo o carvão ativo o adsorvente mais empregado devido a sua alta eficiência, no entanto, possui custo de síntese elevado (ALFREDO, 2013).

Tendo em vista o alto custo dos adsorventes comerciais, muitos estudos para identificar biossorventes alternativos, é possível destacar muitos exemplos como o bagaço da cana, que se apresenta em abundância pela vasta produção açucareira e de etanol; casca de banana, que tem o Brasil como um dos maiores produtores deste fruto no mundo; a casca do

abacaxi, que apresenta uma ótima eficiência no tratamento; a casca do coco, entre outros (ALFREDO, et al., 2015).

A biossorção, processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de materiais como metais ou corantes, apresenta-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes.

Além disso estão sendo realizados estudos como o de Soares (2019) que faz testes cinéticos e de equilíbrio de sorção utilizando a biomassa de caranguejo uçá, para a remoção do corante Reactive Blue 222 e obtém eficiência de remoção superior a 70% deste corante em solução; e como o de Paiva (2014) que utiliza a biomassa da ostra para realizar testes de sorção do corante aniônico Indosol azul turquesa e atinge eficiência de remoção que pode ser comparada a do Carvão ativado.

Nesse contexto de busca de adsorventes alternativos ou que possam trabalhar em conjunto com adsorventes tradicionais, estão sendo realizados estudos como o de Soares (2019) que faz testes cinéticos e de equilíbrio de sorção utilizando a biomassa de caranguejo uçá, para a remoção do corante Reactive Blue 222 e obtém eficiência de remoção superior a 70% deste corante em solução; e como o de Paiva (2014) que utiliza a biomassa da ostra para realizar testes de sorção do corante aniônico Indosol azul turquesa e atinge eficiência de remoção que pode ser comparada a do Carvão ativado.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a cinética de biossorção do corante azul de metileno em resíduos de crustáceos como, caranguejo uça (*Ucides cordatus*), siri (*Callinectes exasperatus*), guaimum (*Cardisoma guanhumi*) e ostra (*Crassostrea brasiliana*), presentes em abundância no estado de Sergipe.

1.1 Justificativa

A indústria têxtil é uma grande poluidora dos corpos hídricos, devido a grande quantidade de corantes utilizados durante o processo de tingimento, corantes estes que são descartados em corpos d'água muitas vezes sem tratamentos adequados. Os corantes são substâncias complexas, altamente solúveis em água, de difícil degradação biológica e são resistentes à luz ultravioleta. Quando em água, esses corantes, além do impacto visual, apresentam impacto na demanda química de oxigênio (DQO) e, são mutagênicos e carcinogênicos (PEIXOTO, 2013)

Várias técnicas para o tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos têm sido propostas tais como, precipitação, floculação, coagulação, troca iônica, oxidação e tratamentos biológicos. Além de apresentarem elevado custo, têm limitações técnicas e/ou econômicas, além de produzir resíduos que necessitam de tratamento.

A adsorção se apresenta como uma técnica eficiente na remoção de corantes orgânicos, devido sua alta capacidade de remoção mesmo em baixas concentrações. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que possui alta eficiência, contudo, apresenta elevado custo. Portanto, surgiu a necessidade de estudos com o objetivo de encontrar adsorventes baratos e alternativos ao carvão ativado. Biomassas tais como, resíduos da agricultura, da indústria de alimentos e bebidas, algas marinhas e resíduos de crustáceos têm sido estudados para servirem como alternativa aos adsorventes tradicionais. Dentro desse contexto, este trabalho utilizará resíduos de crustáceos (caranguejo, siri, ostra e guaiamum) para remoção do azul de metileno em solução.

A utilização destes resíduos produzidos no consumo de crustáceos na região do estado de Sergipe como bioissorvente alternativo ou complementar na descontaminação de efluentes líquidos contendo corantes resolve um problema ambiental que é a destinação dos resíduos de crustáceos (caranguejo, siri, ostra e guaiamum) e abre a perspectiva para a criação de um bioissorvente que possa ser utilizado em conjunto com os adsorventes tradicionais no pré e/ou pós-tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos.

1.2 Objetivo geral

Estudar a cinética de bioadsorção do corante azul de metileno em biomassas de crustáceos encontrados no estado de Sergipe.

1.2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as biomassas quanto o ponto de carga zero (PCZ);
- Determinar pH ótimo de sorção para as biomassas;
- Obter os dados cinéticos de sorção para as biomassas;
- Modelar os dados cinéticos de sorção, através de alguns modelos existentes na literatura.

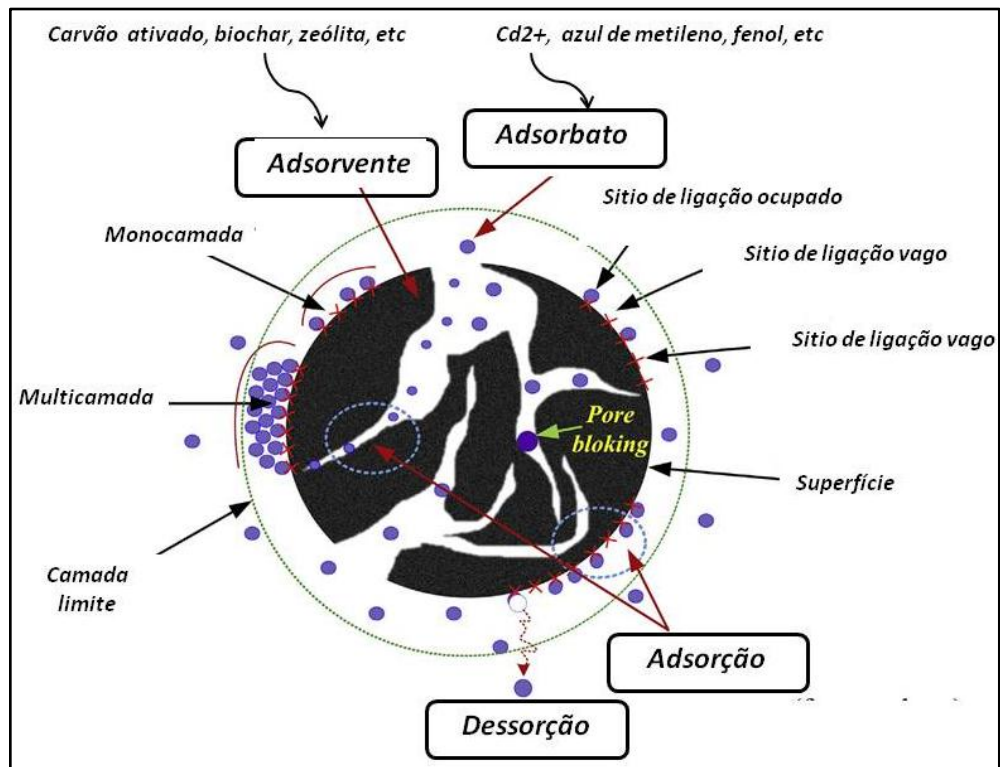
2.0 Fundamentação Teórica

2.1 Adsorção

Métodos para remoção de cor de efluentes industriais têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento destes rejeitos tem sido objetivo de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais (IMMICH et al., 2006).

Segundo Myah et al. (2018), o desenvolvimento de um processo eficiente e sustentável para gerenciar a poluição resultante da indústria de corantes tem sido uma tarefa difícil para a proteção ambiental. A este respeito, os processos físico-químicos clássicos para a remoção de corantes a partir de águas residuais incluem oxidação, degradação fotoquímica, osmose reversa, adsorção, separação por membranas e coagulação/floculação. Cada um desses métodos tem suas próprias vantagens e desvantagens. Assim, a adsorção é um dos métodos mais eficazes para remoção de corantes. Para acrescentar, a adsorção fornece um tratamento alternativo atraente, especialmente se o adsorvente é barato e prontamente disponível.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual sólidos concentra em sua superfície (governados por forças de interação física e/ou química) determinadas substâncias existentes em na fase fluida, possibilitando a remoção dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os bons adsorventes são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula, de adsorvente, como mostra a Figura 1.

Figura 1- Processo de Adsorção

Fonte: adaptado de TRAN, et al. (2017)

2.2 Bioadsorção

A bioadsorção acontece quando utilizamos materiais de origem biológica como adsorvente. Esta metodologia vem alcançando ótimos resultados na busca de materiais alternativos, biodegradáveis, economicamente viáveis e de bons rendimentos, apresentando fácil processamento e grande abundância na natureza (SOARES, 2019).

O termo "bioadsorção" é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso (MURALEEDHARAN et. al., 1991). Além de metais pesados também podem ser utilizados na remoção de corantes.

2.3 Adsorventes

Segundo Do Nascimento et al. (2015) a caracterização de materiais adsorventes pode ocorrer basicamente em dois momentos distintos: na etapa de preparação do material adsorvente e após o ensaio de adsorção.

Na etapa de preparação, a caracterização tem por objetivo a confirmação de propriedades físico-químicas, tais como: área superficial e distribuição de poro através de adsorção de gases; verificação de mudança nas cargas superficiais do

material por potencial zeta ou potencial de carga zero; estabilidade térmica dos materiais adsorventes por análises termométricas; incorporação de determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade e identificação de fases por técnicas de difração; verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica.

Após a etapa de adsorção, é importante a verificação de como o adsorbato interage com o adsorvente e diversas técnicas podem ser tomadas para este fim, sendo as técnicas espectroscópicas as mais usadas (DO NASCIMENTO et al 2014).

O carvão ativo tem sido até agora o adsorvente mais usado. Devido ao seu alto custo e considerando a enorme quantidade de efluente normalmente produzido pela indústria têxtil, pesquisas têm sido recentemente direcionadas para adsorventes alternativos, também chamados de adsorventes de baixo custo ou não convencionais (IMMICH et al., 2006).

Diante disto, pesquisas visando à produção de materiais adsorventes alternativos ao carvão ativo têm sido intensificadas nas últimas décadas, principalmente envolvendo materiais de baixo custo, isto é, materiais que exigem pouco processamento, abundantes na natureza ou ainda subprodutos ou rejeitos de atividades industriais ou agrícolas. Materiais como casca de coco, casca de arroz, serragem, cascas de banana e laranja, entre outros já foram utilizados com boa eficiência na adsorção de corantes presentes em soluções aquosas, como mostra a Tabela 1 (GUPTA; SUHAS, 2009).

De acordo com Jorge et al. (2015), alternativas vêm sendo estudadas como forma de realocar todo o resíduo gerado de maneira adequada. Dentre estas, destaca-se, a aplicação de biomassas em processos de adsorção, apresentando elevado potencial na adsorção de poluentes.

Segundo Miyah et al. (2018), atualmente, têm sido realizados vários estudos sobre possibilidade de utilização de bioadsorventes (adsorventes de origem biológica) como resíduos agrícolas (casca de batata, bagaço de cana de açúcar, etc), algas marinhas e resíduos da indústria de alimentos (resíduos de camarão, fungos, etc), para o tratamento de efluente. No entanto, a capacidade de sorção desses bioadsorventes não é muito grande, então com o objetivo de melhorá-los, pesquisas estão em andamento, enquanto outros bioadsorventes estão sendo desenvolvidos. A vantagem da utilização de um resíduo abundante e disponível, dá um interesse econômico adicional aos estudos técnicos de sorção.

Tabela 1- Capacidade máxima de adsorção de azul de metileno em alguns adsorventes, obtidos da isoterma de Langmuir.

Adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)
Carvão ativado	388
Folhas de abacaxi	284
Folhas de lótus	222
Casca de coco	99
Casca de batata	49
Folhas de palmeira	43
Casca de arroz	28
Bagaço de laranja	19

Fonte: Alfredo (2005)

A biossorção é uma propriedade de certos materiais de origem biológica se ligarem às moléculas ou íons presentes em solução aquosa, é um processo passivo (não depende do metabolismo da biomassa) e depende principalmente da afinidade entre o biossorvente e o adsorbato (RAMOS et al., 2008).

Os biossorventes são materiais ricos em celulose, hemicelulose e pectina, servindo para adsorção de corantes por processos físicos como, interação hidrofóbica, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (CARDOSO, 2012).

Resíduos de crustáceos podem ser utilizados como biossorventes pela presença de quitina, pois, segundo Taborda et al (2009), a quitina é um polissacarídeo que pode ser extraído facilmente de cascas de caranguejos, camarões, fungos e outros crustáceos. O seu rendimento é de aproximadamente 10% em termos de resíduo seco de cascas de crustáceos. A quitosana é um polímero catiônico e hidrofílico, produzido a partir da quitina (processo desacetilação). É um polímero de baixo custo e abundante na natureza, com uma capacidade adsorptiva grande. A presença de grupos amina aumenta a sua capacidade biossortiva comparativamente à quitina.

Ainda segundo Taborda et al (2009), outra aplicação da quitosana é a remoção de metais pesados, ácidos e corantes em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias. A

quitosana apresenta ainda algumas propriedades biológicas, como baixa toxicidade, é biodegradável, é não alérgica, anticoagulante, antifúngica, antimicrobiana, entre outras.

2.4 Parâmetros de adsorção

Para que ocorra o fenômeno da adsorção, segundo Cooney (1999), se faz necessária a observação de vários fatores relacionados as características do adsorvente e do adsorbato, além das condições operacionais. Entre as características do adsorvente podem ser citadas: área superficial; tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material; entre as características do adsorbato podem ser citadas: polaridade, tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente.

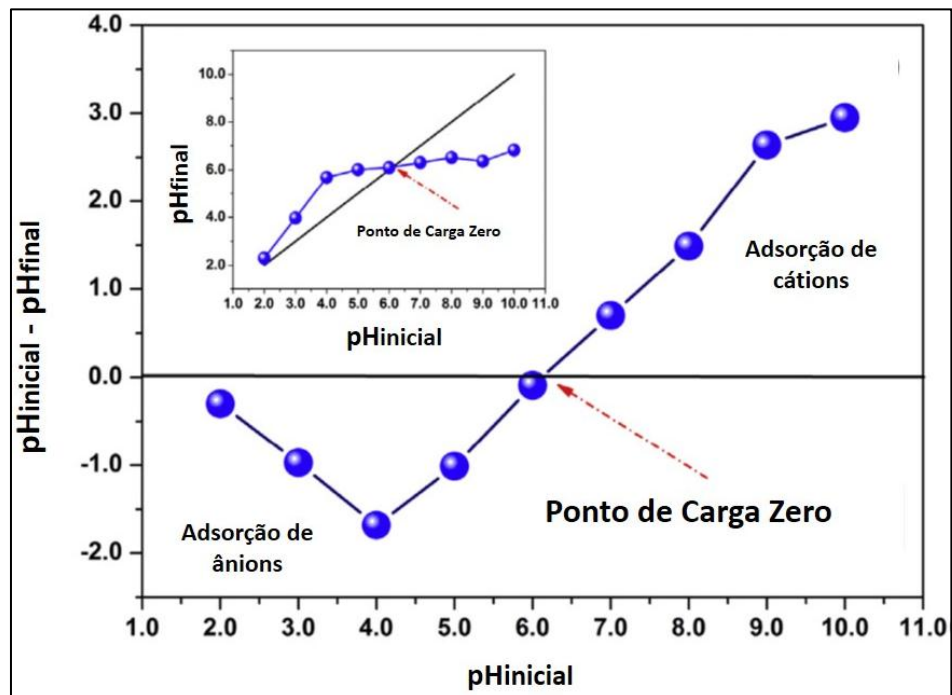
2.4.1 pH

O pH é um parâmetro importante na biossorção em sistema aquoso. O pH da solução afeta a carga superficial do adsorvente, bem com a especiação do adsorbato. Os íons de hidrogênio (H^+) e íons hidroxila (OH^-) são adsorvidos e compete com o adsorbato. O pH também tem influencia na dissociação de grupos funcionais presente na superfície do adsorvente, esses grupos funcionais são responsáveis pela interação com o adsorbato. O pH determina a carga da superfície do adsorvente, governa as interações eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato e afeta de forma significativa a cinética e o equilíbrio de adsorção.

2.4.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero ou potencial de carga zero (PCZ) é o pH_{PCZ} no qual a carga líquida da superfície do adsorvente é nula (Figura 2).

Segundo Do Nascimento et al. (2014), para valores de pH abaixo do ponto de carga zero ($pH < pH_{PCZ}$), a superfície do adsorvente adquire carga líquida positiva, faixa de pH ideal para adsorção de ânions. Para valores de pH acima do ponto de carga zero ($pH > pH_{PCZ}$), a superfície do adsorvente adquire carga líquida negativa, faixa de pH ideal para adsorção de cátions.

Figura 2- Ponto de Carga Zero (PCZ)

Fonte: adaptado de TRAN, et al. (2017)

2.4.3 Temperatura

A temperatura, conforme Almeida (2005) pode afetar principalmente a energia cinética das partículas, aumentando-se a temperatura tem-se uma maior agitação das moléculas, diminuindo o tempo de reação. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção. No presente trabalho a temperatura do sistema de bioadsorção foi mantida constante.

2.4.4 Natureza do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Os adsorventes normalmente apresentam diferentes raios de poros, o que vai influenciar na sua utilização a depender do tamanho das partículas do adsorvato. A difusão intrapartícula pode ser de dois tipos: nos macroporos e nos microporos. A difusão no

macroporo ocorre facilmente devido às diferenças de tamanho das partículas do soluto e dos poros da fase sólida. A taxa de difusão no macroporo é influenciada pelos seguintes parâmetros: difusividade mútua entre soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos “pellets” e concentração do soluto no sistema (DO NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.5 Propriedades do adsorbato

Segundo Domingues (2005), propriedades do adsorbato como o tamanho da espécie, que é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular, e a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade. Moléculas polares apresentam diferença de eletronegatividade entre os átomos e a diferença de eletronegatividade é um dos fatores que agem na eficiência da cinética de adsorção.

2.4.6 Tempo de Contato

O tempo de contato entre adsorbato e o adsorvente é fundamental para o processo de adsorção. Uma rápida adsorção do adsorbato e estabelecimento do equilíbrio em um período curto de tempo significam que o adsorvente é eficiente para aquele sistema de adsorção. Na adsorção física, leva-se um tempo curto para atingi o equilíbrio, porém na adsorção em que envolvem interações de natureza química, leva-se um tempo bem maior para alcançar o equilíbrio. Nos períodos iniciais de contato entre o adsorbato e o adsorvente a adsorção é rápida devido ao fácil acesso do adsorbato ao grande número de sítos ativos livres na superfície adsorvente, com o decorrer do processo de adsorção, o número de sítios ativos diminui e o acesso a estes é dificultado pela repulsão entre o adsorbato no adsorvente e em solução (DOGAN; ÖZDEMİR; ALKAN, 2007)

2.5 Cinética de adsorção

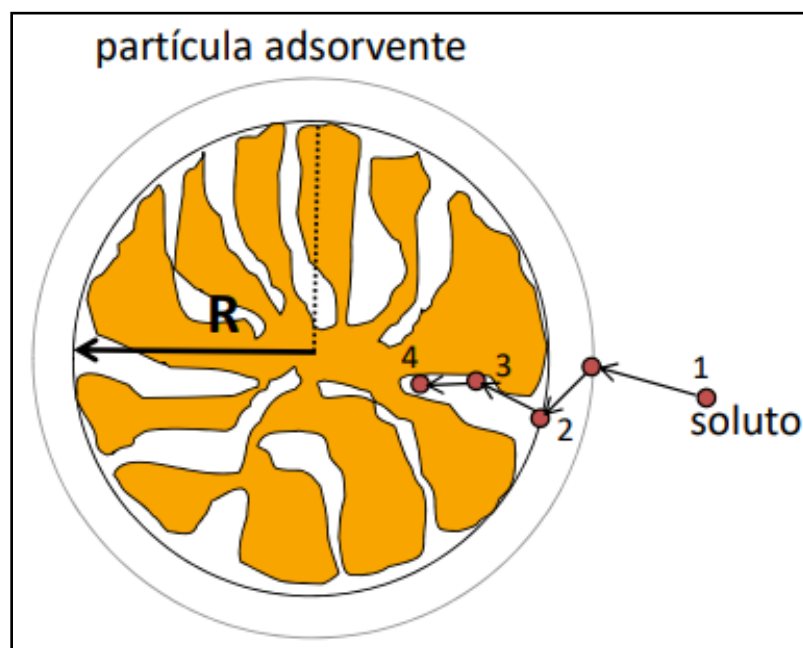
Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (DO NASCIMENTO et al 2014).

A cinética de adsorção possui fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois descreve a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente. Tal parâmetro depende das características físico-químicas do adsorbato, adsorvente, e da solução, como o tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição e tamanho dos poros, e da variabilidade do efluente (SCHIMMEL et al., 2008).

Para TRAN et al. (2017), o transporte de massa durante o processo de adsorção em adsorvente poroso pode ser explicado em quatro (4) etapas, que são (Figura 3):

- Etapa 1: transferência de massa externa a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para a camada de fluido (filme) que envolve a partícula (convecção e difusão). Etapa rápida;
- Etapa 2: difusão no filme, é ocasionada pela difusão de moléculas através do filme para superfície externa da partícula (difusão). Etapa lenta;
- Etapa 3: difusão nos poros, a qual corresponde à difusão das moléculas no poro ou ao longo da parede do poro (difusão intrapartícula). Etapa lenta;
- Etapa 4: adsorção no sítio ativo, as moléculas são adsorvidas nos sítios ativos do adsorvente. Etapa rápida.

Figura 3- Processo de transferência de massa durante a adsorção em um adsorvente poroso.



Fonte: TRAN, et al. (2017)

Considerando-se uma partícula adsorvente homogênea esférica (Figura 4) sujeita a uma mudança de concentração de uma espécie adsorvível na superfície, o adsorvato difundirá no interior da partícula, conforme a lei de Fick, também conhecida como modelo de difusão homogênea na partícula (RUTHVEN, 1984).

A difusão do soluto pode ocorrer por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo “Poiseuille, como vistos na tabela a baixo.

Tabela 2- Mecanismos de Difusão

Modelo	Equação
Difusão molécular	$D_e = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau_p}$
Difusão de Knudsen	$D_k = 9700r \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$
Difusão na superfície	$D_e = D_k \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) K D_s$
Fluxo “Poiseuille”	$D_e = \frac{Pr^2}{8\mu}$

Fonte: Do Nascimento (2014)

Onde:

D_m : difusividade efetiva no poro;

ε_p : porosidade;

τ_p : fator de tortuosidade;

r: raio médio do poro (cm);

T: temperatura em K;

M: massa molar do adsorvato;

K: constante de Henry;

μ : viscosidade do fluido; e

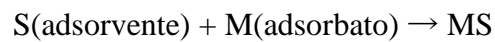
P: pressão do sistema.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pelos seguintes parâmetros: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. A taxa de difusão no macroporo é influenciada pelos seguintes parâmetros: difusividade mútua entre soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos “pellets” e concentração do soluto no sistema.

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem e Weber e Morris (ROCHA et al., 2012).

2.4.1 Modelo de Pseudo primeira Ordem (Lagergren, 1898)

O modelo de pseudo primeira ordem pode ser descrito como uma reação irreversível (LAGITTE, PASQUIER, 2016):



e sua cinética é fundamentada nas seguintes suposições:

1. A sorção ocorre em locais específicos (sítios ativos) e não existem interações entre as moléculas adsorvidas;
2. A energia de dsorção não depende da cobertura superficial do adsorvente;
3. A adsorção máxima corresponde a adsorção de uma monocamada saturada do adsorbato na superfície do adsorvente;
4. A concentração de M é constante;
5. A adsorção do adsorbato pelo adsorvente é governada por uma equação de taxa de primeira ordem.

O modelo pode ser representado pela equação (2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

sendo:

q_t = quantidade do adsorbato adsorvida no tempo t (mg/g);

q_e = quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g);

k_1 = taxa constante do modelo de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

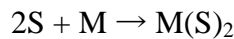
Aplicando a integração definida, na condição inicial e de contorno ($q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$), tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Plotando um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t , tem-se uma linha reta com coeficiente angular $-k_1$ e coeficiente linear $\ln q_e$.

2.4.2 Modelo de Pseudo segunda Ordem

A cinética pode ser representa por uma reação de pseudo segunda ordem:



As suposições que fundamenta esse modelo são as mesmas do modelo de pseudo primeira ordem, com uma única diferença, que a sorção é governada por uma equação de taxa de segunda ordem.

O modelo de pseudo segunda ordem é expresso pela equação 4 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

sendo:

q_t = quantidade do adsorbato adsorvida no tempo t (mg/g);

q_e = quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g);

k_2 = taxa constante do modelo de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Integrando a equação 4 na condição inicial e de contorno ($q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$), tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

A equação 5 pode ser rearranjada para se obter a forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Plotando o gráfico de t/q_t *versus* t , tem-se uma linha reta com coeficiente angular $1/q_e$ e coeficiente linear $1/k_2 q_e^2$

2.4.3 Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris é aplicado quando a difusão intrapartícula é a etapa controladora da cinética de adsorção (TRAN, et al., 2017):

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (7)$$

sendo:

q_t = quantidade do adsorbato adsorvida no tempo t (mg/g);

k_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)

C = uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g)

O valor de K_d é o coeficiente angular do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ e C o coeficiente linear.

2.6 Corantes

Corante pode ser definido como toda substância que, se adicionada a outra substância, altera a cor desta, pode se tratar de um composto natural ou sintético.

Para Meily et al. (2018), em geral, os corantes representam um sério problema para a saúde humana e a segurança ambiental; podem ser tóxicos e carcinogênicos e são moléculas recalcitrantes, dificultando sua remoção. Sua presença na água, mesmo em baixas concentrações, é tóxica para espécies vivas, reduz o oxigênio dissolvido e, portanto, empobresce a oxigenação geral.

O grau de toxicidade dos efluentes têxteis, para Immich et al. (2006), varia em função das instalações e dos processos empregados. A toxicidade pode apresentar-se em 39 diferentes níveis, apesar da incerteza quanto à exata composição ou toxicidade de muitos corantes e auxiliares químicos empregados na indústria têxtil, grupos genéricos de agentes químicos contribuem para aumentar o problema. Dentre esses agentes destacam-se: corantes, sais, agentes tensoativos, metais, orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos (Tabela 6)

A disponibilidade de corantes no mercado é significativa, possuindo características específicas e definidas, sendo aplicado segundo o tipo de fibra a ser colorida. A utilização destes compostos é muito variada, uma vez que as tonalidades e tipos de tecidos variam de acordo com a moda das diferentes estações do ano, agravando o problema de remoção dos mesmos do efluente, uma vez que cada corante possui um tipo de estrutura química e concentrações distintas (SCHIMMEL et al., 2008).

A Tabela 3 apresenta alguns produtos químicos presentes na composição desses agentes químicos e que podem causar toxicidade aquática.

Tabela 3- Produtos químicos presentes na composição de corantes

Agente	Produto Químico (exemplos)	Fonte Típica
Sais	NaCl, Na ₂ SO ₄	Tingimento
Surfactantes	etoxilato de fenol	Diversas
Metais	cobre, zinco, etc.	Corantes
Orgânicos	solventes clorados	Purga, limpeza de equipamentos
Biocidas	pentaclorofenol	Contaminantes aplicados em fibras de lã e algodão
Ânions Tóxicos	Sulfeto	Tingimento sulfuroso

Fonte: Leão et al (2012)

Segundo Immich et al. (2006), os produtos têxteis podem ser tingidos por três métodos, de acordo com a maneira de introdução do corante na fibra:

- Tingimento por exaustão: difusão do corante dissolvido para o interior das fibras (contínuo ou em batelada);
- Tingimento com pigmentos: deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante;
- Tingimento com géis: incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas.

Segundo Guarantini e Zanoni (2000), os corantes utilizados na indústria têxtil podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são corantes reativos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes ácidos, corantes à cuba, corantes de Enxofre, corantes dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. A forma de fixação da molécula do corante às fibras do tecido geralmente é

feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

A fixação de um corante ao tecido irá depender do tipo de ligação estabelecida entre eles e o grau de solubilidade daquele em água, corantes insolúveis ou com baixa solubilidade (Tabela 4) necessitam de aditivos ou tratamentos diferenciados para se ligarem as fibras do tecido.

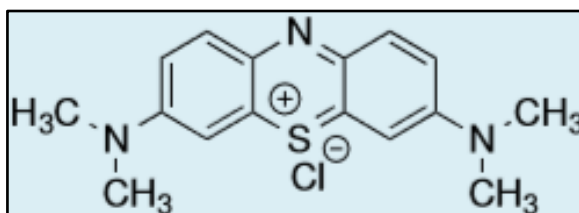
Tabela 4- Solubilidade dos tipos de corantes utilizados na indústria têxtil.

Tipo de Corante	Solubilidade em água
Reativos	Alta solubilidade
Diretos	Solúveis
Azóicos	Insolúveis
Ácidos	Solúveis
À Cuba	Baixa solubilidade
De Enxofre	Insolúveis
Dispersivos	Insolúveis
Pré-metalizados	Solúveis
Branqueadores	Solúveis

Fonte: Adaptado de Guarantini e Zanoni (2000).

2.6.1 Azul de Metileno

O azul de metileno (figura 4) é, segundo Jorge et al. (2015), um corante amplamente utilizado na indústria têxtil, classificado como um corante do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de 319,8 g/mol.

Figura 4- Estrutura do Azul de Metileno

Fonte: Alfredo et al. (2015)

Apesar do corante azul de metileno não apresentar alta toxicidade, a exposição e ingestão por longo período pode causar problemas cardíacos, náuseas, vômitos, dores fortes de cabeça, diarreia e necrose do tecido humano (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002).

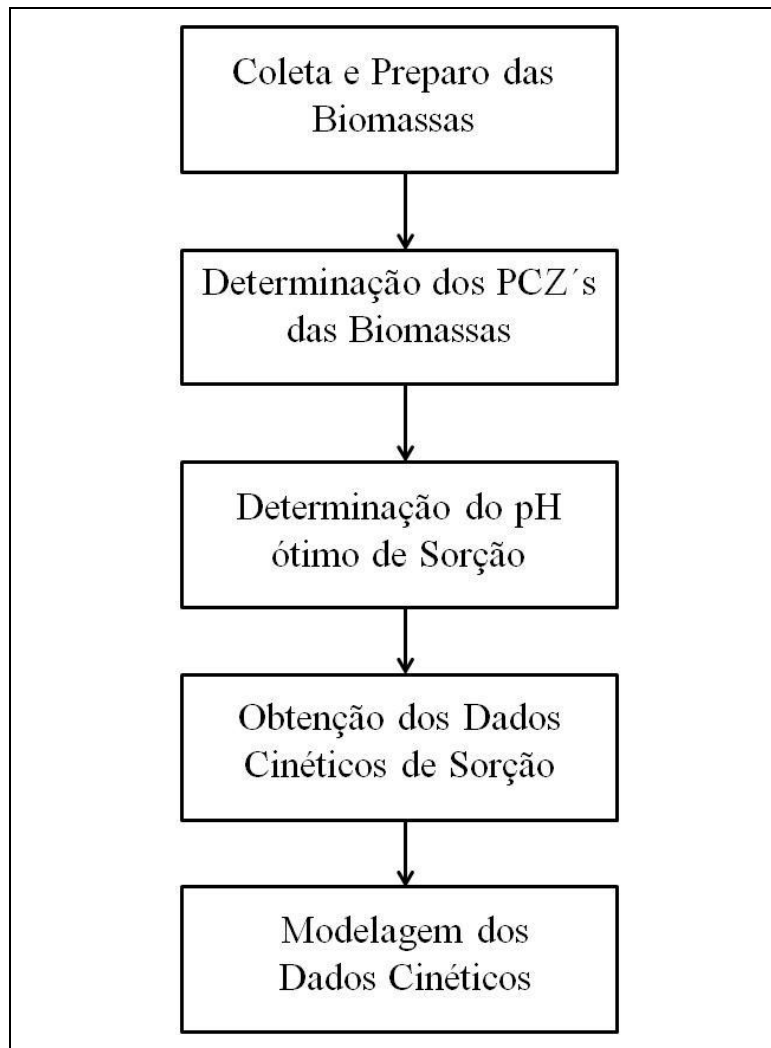
O azul de metileno é um corante catiônico da classe das fenotiazinas, possui várias aplicações nas áreas da química, biologia e medicina. Outro uso conhecido da adsorção de AM diz respeito à determinação das propriedades de argilas (hidratadas) ou de carvões ativados.

Neste contexto o presente trabalho irá utilizar o Azul de Metileno como corante para medir a eficiência e modelar os dados de biossorção, não só de tipo de biomassa, mas sim de quatro tipos de biomassas de crustáceos diferentes.

3.0 Metodologia

A metodologia do presente trabalho consistiu nas seguintes etapas experimentais mostradas na Figura 5:

Figura 5- Fluxograma das etapas experimentais



Fonte: autor

3.1 Coleta e Preparo das Biomassas

A coleta das biomassas foi realizada em bares da orla de Aracaju-SE. Em seguida foi realizada a separação e classificação das carapaças em siri, caranguejo, ostra e guaiamum, sendo lavados em água corrente e deixados em água por vinte e quatro horas (24hs) e depois lavados com água destilada. As ostras, por conterem grande quantidade de areia, foram mais uma vez colocadas de molho em água (24hs), porém com a adição de ácido clorídrico

comercial à água. Em seguida, foi lavada com água até que atingisse o pH neutro e finalmente foi feita a lavagem com água destilada.

Terminado o processo de limpeza, as biomassas foram colocadas em um secador solar por 48 horas. Após a secagem foi realizada a moagem das biomassas, para isso utilizou-se um moinho de bolas (porcelana). Feito a moagem, foi realizada uma classificação granulométrica. A fração utilizada foi de -100+200#, por ser considerada uma fração ideal a ser utilizada no processo de imobilização via gotejamento Sol-Gel (FREITAS, 2007).

3.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

No processo da determinação do PCZ foi utilizado o método dos 11 pontos (REGALBUTO, ROBLES, 2004). Em cada um dos onze frascos Erlenmeyer, foram adicionados 0,2 gramas de biomassa (-100#+200#) em 200 mL de água destilada (1,0g/L), e os pH's ajustados de 2 a 12 (ajustados com HCl e NaOH). Os frascos foram postos por 24 horas em Shaker (CERTOMAT/BS-T) sob agitação 150 rpm. Finalizado esse tempo, o pH final de cada frasco foi medido com o auxílio do pHmetro (BEL/W3B).

3.3 Experimentos de Sorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada, utilizando Shaker com velocidade de agitação de 150 rotações por minuto (rpm), granulometria de -100+200#, dosagem de 1,0g/L, valor de pH inicial sendo o pH de maior adsorção determinado no item **3.3.1**, tempo de contato entre as fases foi de vinte e quatro horas (com exceção do experimento de cinética, onde houve variação do tempo), e concentração inicial do azul de metileno foi de 15,0mg/L. Em seguida as amostras foram levadas à centrifuga onde foram submetidas ao processo de centrifugação por um período de dez (10) minutos a 3000rpm, para separação das fases, então a fase líquida foi analisada com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS (KASUAKI/IL-226) devidamente calibrado (ver apêndice B), para determinação da concentração inicial e final do azul de metileno. O comprimento de onda de máxima absorbância (λ_{MAX}) para o azul de metileno foi de 665nm (ver apêndice A). Cada experimento de sorção foi realizado para cada biomassa (caranguejo, siri, guaiamum e ostra) em triplicata.

3.3.1 Efeito do pH na eficiência de remoção do Azul de Metileno pelas Biomassas

Foram preparadas 10 amostras de solução azul de metileno com concentração inicial (C_i) de 15 mg/L, colocadas em frascos Erlenmeyer e o pH ajustado de 2 a 11. Em cada erlenmeyer foi colocada a biomassa (-100+200#) dos crustáceos numa dosagem de 1,0g/L. No final de 24 horas foi medida a concentração final (C_f) e calcula a remoção através da equação 8:

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

3.3.2 Testes Cinéticos

Os testes cinéticos foram conduzidos com pH determinado no item 3.3.1, granulometria de -100 + 200#, e dosagem de biomassa de 1,0g/L. Os tempos de contatos entre o azul de metileno (15mg/L) e as biomassas foram, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45 e 60 minutos.

3.4 Modelagem dos dados Cinéticos

Os resultados dos testes cinéticos foram modelados pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, e de Webber e Morris. Foi utilizado para modelagem dos dados cinéticos o programa computacional OriginPro 8.5 (OriginLab).

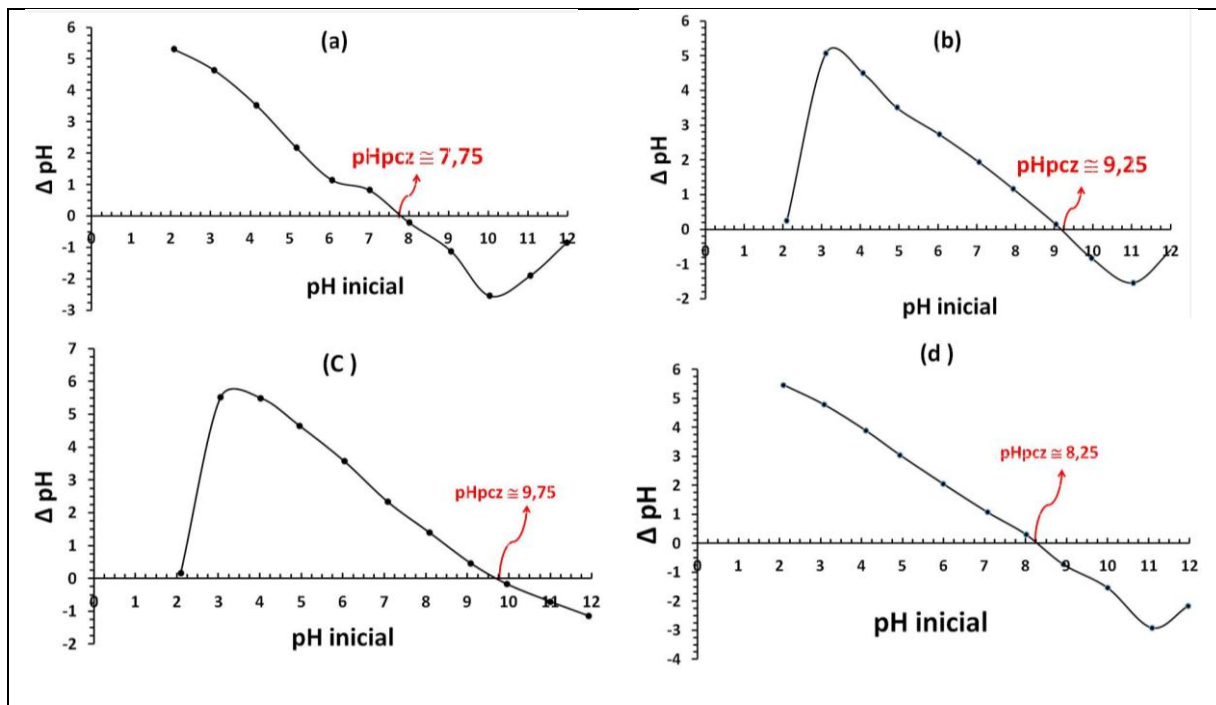
:

4.0 Resultados e Discussão

4.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A figura 6 apresenta os pontos de carga zero (PCZ) das biomassas: caranguejo, siri, guaiamum e ostra. O PCZ foi obtido da interseção da curva com o eixo x. Portanto, o PCZ do caranguejo foi 7,75, siri foi 9,25, guaiamum foi 9,75 e o da ostra foi 8,25.

Figura 6- PCZ das biomassas: (a) caranguejo; (b) siri; (c) guaiamum; (d) ostra



Fonte: autor

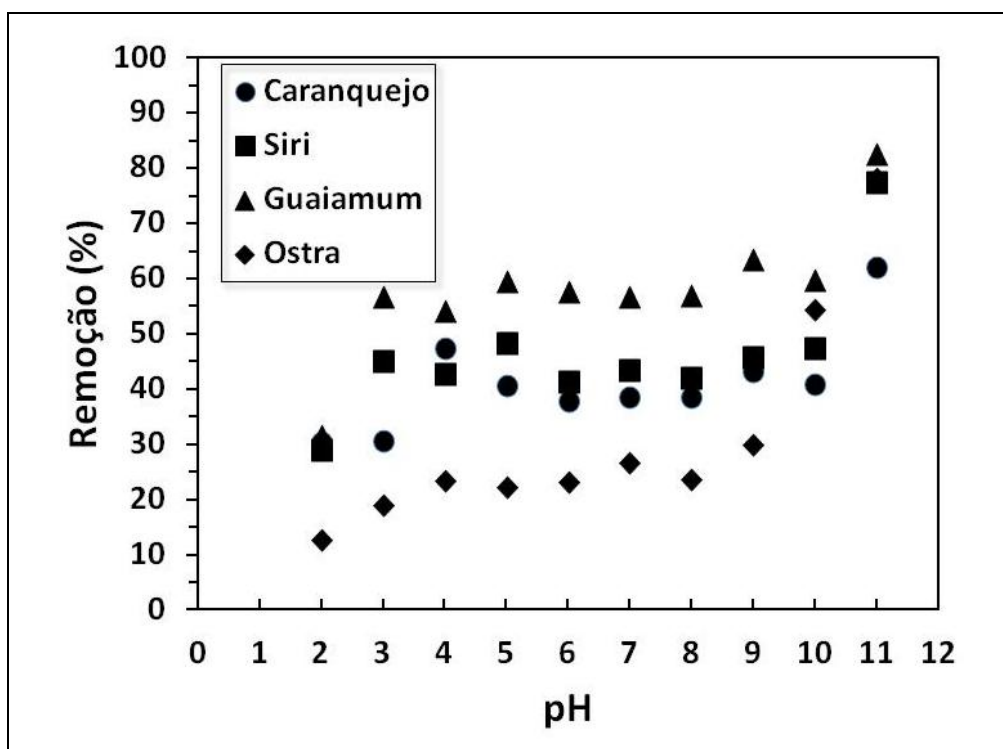
Pode-se observar valores de PCZ's das biomassas vai de levemente básico a básico, resultado da presença de carbonatos que são constituintes predominantes nos crustáceos. A adsorção dos cátions é favorecida em pHs de solução maiores que o PCZ, como o azul de metileno é um corante catiônico, espera-se que sua adsorção seja bem mais favorecida em meio básico para todas as biomassas. Porém, devido a presença de quitina, um polissacarídeo que consiste em unidades de amino, açúcar e glucosamina; presente no exoesqueleto dos crustáceos, e que possuem grupos funcionais orgânicos tais como amidas, álcool e éter, deverá ocorrer sorção na região de pH ácido até valores de pH's abaixo do PCZ's das

biomassas (VIJAYARAGHAVAN et al., 2011). Devido variação de composição das biomassas seus PCZ divergem sensivelmente.

4.2 Efeito do pH na Adsorção do Azul de Metileno pelas Biomassas

A figura 7 e a tabela 5 mostra a influência do pH na remoção do azul de metileno (AM) pelas biomassas. O pH inicial da solução influencia o processo de adsorção, pois determina a carga superficial do adsorvente e estabelece as interações de natureza eletrostáticas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato. Pode-se observar que em pH=2 houve uma menor remoção do azul de metileno (remoção variando de 10 a 35%). Em pH=2, há um excesso de íons H^+ que competem com as moléculas do azul de metileno pelos sítios ativos das biomassas. Com o aumento do pH (redução de H^+) há um aumento na remoção devido também ao aumento de grupo orgânicos ionizáveis presente nas biomassas e que interagem por outros possíveis mecanismos com as moléculas do azul de metileno (quelação, complexação e coordenação). Estes mecanismos estão presentes no fenômeno de biossorção (FORMINA, GADD, 2014).

Figura 7- Influência do pH na remoção do AM pelas Biomassas



Fonte: autor

Em pH básico acima dos PCZ's das biomassas, houve um grande aumento da remoção do azul de metileno, devido ao somatório das contribuições das interações eletrostáticas e aos mecanismos presentes no fenômeno de bioadsorção

Vale ressaltar que, na faixa de pH de 3 a 7 as biomassas apresentaram valores que vão de baixo a moderado de remoção para o azul de metileno (variando de 19 a 56%). Como pode-se observar da tabela 5, a biomassa de guaiamum apresentou maiores valores de remoção do azul de metileno para os três valores de pH's, seguindo do siri, caranguejo e ostra. A ostra apresentou melhor desempenho em pH=11, onde removeu aproximadamente 78% do azul de metileno, bem superior aos valores apresentados no pH=3 (19%) e pH=7 (26%), isso se deve ao baixo conteúdo orgânico (1,2 a 1,9%) e a predominância de carbonato de cálcio na forma de calcita (43%) presente na ostra (SILVA, DEBACHER, 2010). Portanto, o mecanismo de remoção do azul de metileno pela biomassa da ostra é predominantemente de interações eletrostáticas.

Tabela 5- Efeito do pH na eficiência de remoção do azul de metileno pelas biomassas dos crustáceos

Biomassas	Remoção (%)		
	pH=3,0	pH=7,0	pH=11,0
Caranguejo	30,58 ± 0,77	38,45 ± 3,58	63,02 ± 0,71
Siri	45,12 ± 4,79	43,40 ± 3,51	77,37 ± 2,64
Guaiaumum	56,77 ± 1,81	56,71 ± 0,73	82,46 ± 2,20
Ostra	19,04 ± 0,67	26,45 ± 0,35	78,22 ± 0,06

Fonte: autor

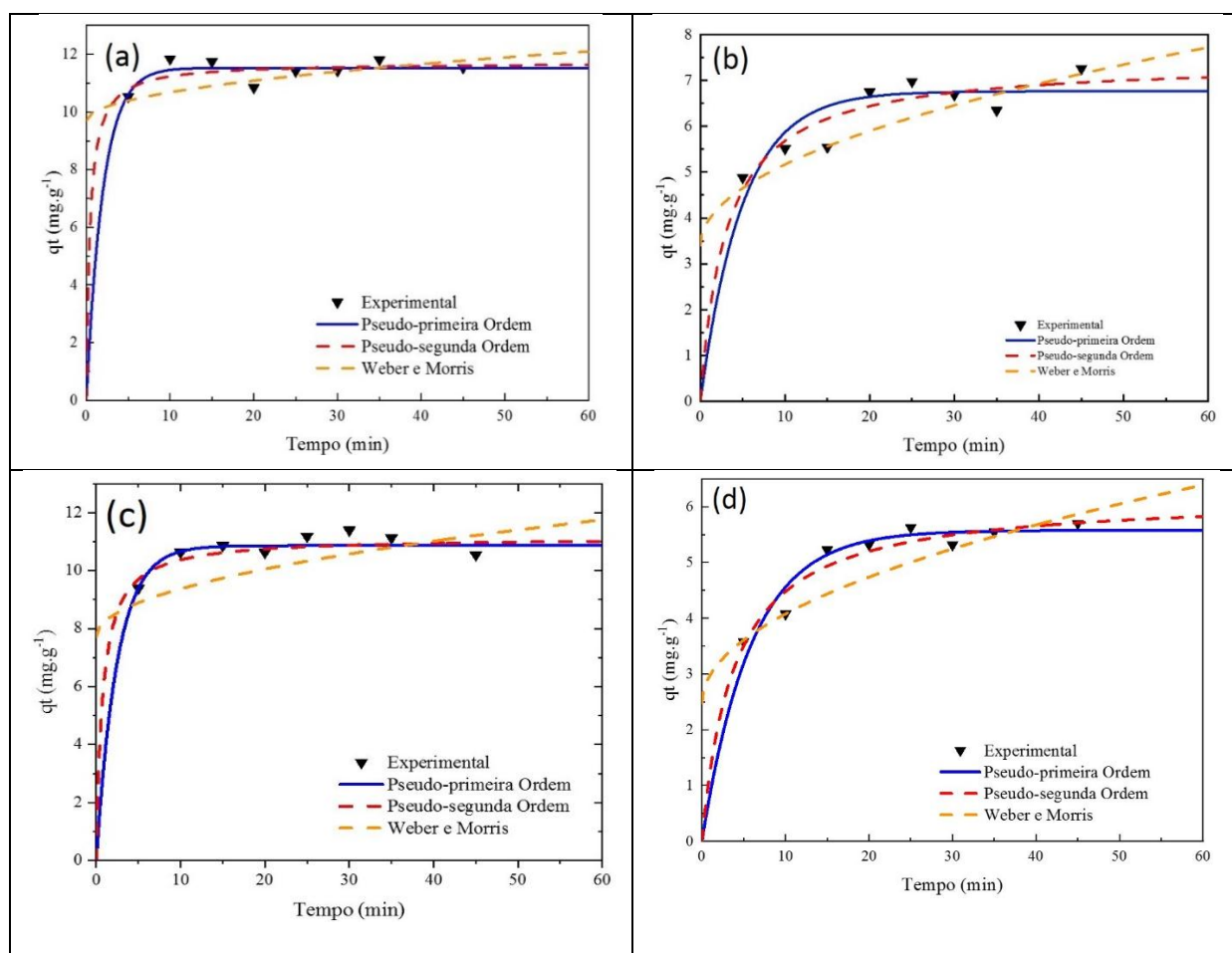
O azul de metileno foi melhor removido em pH básico para todas as biomassas. Resultado semelhante foi reportado em outros trabalhos, por exemplo, Miyah (2018), que obteve maior adsorção do azul de metileno em pó da casca de nozes (tratado com NaOH) em pH entre 10 a 11. Deng, et al., (2011) conseguiu maior eficiência de remoção do azul de metileno em talo de algodão (tratado com H₂SO₄ e com H₃PO₄) em pH≈11.

As biomassas (sem tratamento) aqui estudadas, apresentaram moderada eficiência de remoção no intervalo de pH entre 3 e 7, podendo ser utilizadas na remoção do azul de metileno sem ajuste do pH do efluente, trabalhando em conjunto (pré e/ou pós tratamento) com adsorvente tradicional como carvão ativado, resinas de troca iônica e membranas, aumentando a vida útil destes.

4.3 Modelagem e Cinética de Adsorção

A Figura 8 apresenta os resultados da cinética de adsorção para as biomassas. Os testes foram realizados com granulometria de -100+200# das biomassas, $\text{pH} \cong 11$, dosagem de 1,0g/L e concentração inicial de 15mg/L de azul de metileno. O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância na escolha dos parâmetros de operação em sistema em larga escala.

Figura 8- Cinética de adsorção das biomassas. (a) caranguejo; (b) guaiamum; (c) siri; (d) ostra



Fonte: autor

Observou-se da figura 8, que houve uma rápida adsorção nos primeiros cinco minutos e que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 10 minutos, para a biomassa do guaiamum e da ostra, e aproximadamente 20 minutos para as biomassas do caranguejo e siri, ou seja, o equilíbrio foi atingido muito rapidamente, algo que viabilizar o uso desses bioadsorventes em escala industrial. Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram-se

bem melhores que os obtidos por JORGE (2015), que quando estudou a remoção do azul de metileno por bagaço de cana de açúcar, obtendo um tempo de 210 minutos para atingir o equilíbrio com uma concentração inicial de 50mg/L do azul de metileno. Já Assis Filho (2018), obteve um tempo de equilíbrio de 10 minutos, quando utilizou óxido de grafeno sintetizado eletroquimicamente para remoção de azul de metileno.

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e o modelo de Weber e Morris (equações 2, 4 e 7) respectivamente, utilizados para o ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros mostrados nas tabelas de 6 a 8 foram determinados utilizando programa computacional OriginPro 8.5 (OriginLab).

Tabela 6- Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo primeira Ordem

Biomassa	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	χ^2
Caranguejo	$11,53 \pm 0,11$	$0,50 \pm 0,07$	0,9901	0,1304
Guaiaumum	$6,76 \pm 0,20$	$0,20 \pm 0,04$	0,9451	0,2464
Ostra	$5,57 \pm 0,11$	$0,17 \pm 0,02$	0,9802	0,0668
Siri	$10,86 \pm 0,12$	$0,40 \pm 0,05$	0,9848	0,1777

Fonte: autor

Tabela 7- Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo segunda ordem

Biomassa	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg*min)	R^2	χ^2
Caranguejo	$11,71 \pm 0,19$	$0,20 \pm 0,01$	0,9925	0,0982
Guaiaumum	$7,43 \pm 0,26$	$0,04 \pm 0,01$	0,9784	0,1327
Ostra	$6,19 \pm 0,16$	$0,04 \pm 0,01$	0,9851	0,0424
Siri	$11,15 \pm 0,23$	$0,120 \pm 0,05$	0,9895	0,1226

Fonte: autor

Tabela 8- Ajuste dos dados experimentais ao modelo Cinético de Webber e Morris

Biomassa	C (mg/g)	k_d ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$)	R^2	χ^2
Caranguejo	$12,70 \pm 0,070$	$0,31 \pm 0,013$	0,3677	0,5473
Guaiaumum	$3,40 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,010$	0,7442	0,3546
Ostra	$2,48 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,01$	0,7837	0,2332

Siri	$7,73 \pm 0,11$	$0,519 \pm 0,020$	0,3879	1,4132
------	-----------------	-------------------	--------	--------

Fonte: autor

A partir da análise em conjunto dos valores de, R^2 e χ^2 (qui quadrado) mostrados nas tabelas de 6 a 8, verificou-se que a cinética de adsorção foi melhor modelada pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem para todas as biomassas. Resultados semelhantes foram encontrados por Mouni et al. (2019) quando estudou a adsorção do azul de metileno em caulim. Othman et al.(2018) utilizou óxido de grafeno para a remoção do azul de metileno, o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi a mais adequado para representar a cinética de adsorção.

Ainda segundo Azizian (2004), quando a concentração inicial do soluto não é muito alta, o processo de adsorção obedece ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.

As biomassas apresentaram cinética de sorção rápida, permitindo processos em bateladas e coluna de leito fixo.

5.0 Conclusões

No estudo da bioadsorção do azul de metileno pelas biomassas de crustáceos tais como caranguejo (*Ucides cordatus*), siri (*Callinectes exasperatus*), guaiamum (*Cardisoma guanhumi*) e ostra (*Crassostrea brasiliana*), todas as biomassas apresentaram ponto de carga zero (PCZ) acima de sete (7) que combinado com o caráter catiônico do azul de metileno proporcionou maior eficiência de remoção do azul de metileno em pH's básicos, atingido maior valor em pH=11. A biomassa de guaiamum apresentou maior eficiência de remoção em todos os pH's avaliados atingindo a eficiência de 82% no melhor pH, seguido da ostra (78%), siri (77%) e caranguejo (63%). As biomassas também apresentaram boa eficiência de remoção do azul de metileno na faixa de pH entre 3 a 7, atingindo a eficiência superior a 56% no caso do guaiamum, 43% para o siri, 38% no caso do caranguejo e 26,45% no caso da ostra; esses resultados possibilitam a utilização das mesmas para atenuação da concentração do azul de metileno em processo de pré e/ou pós tratamento sem a necessidade de ajuste de pH do efluente.

A cinética de bioadsorção foi rápida, atingindo o equilíbrio de dez (10) a vinte (20) minutos, o que possibilita a utilização destas biomassas em processo de sorção em batelada e em coluna de leito fixo. O modelo que melhor se adequou aos dados cinéticos foi o modelo de pseudo segunda ordem.

6.0 Referências

- ALFREDO, Ana Priscila Cristiane. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. 2013.
- ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.
- AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 276, p. 47-52, 2004.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Nº 357 de 17 de Março de 2005. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. " Publicada no D.O. U de 18/03/2005.
- CARDOSO, Natali Farias. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. p. 18-120, 2012.
- COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.
- DENG, H., et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**. 172, p. 326-334, 2011.
- DOGAN, M; ÖZDEMİR, Y; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. **Dyes and Pigments** 75, 2007, 701-713.
- DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f.

FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601– 611, 2017.

FILHO, R. B. Assis; ARAUJO, C. M. B.; BATISTA, E.B.; BARATA, R. A. DA SILVA, M. J. O; SOBRINHO, M. M. A. Uma Rota Ambientalmente Amigável para Azul de Metileno por óxido de Grafeno Sintetizado Eletroquimicamente: cinética, equilíbrio e Termodinâmica, 2018.

FORMINA, M., GADD, M. G. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 2014

FREITAS, J. A. Síntese e caracterização de biossorventes a partir da imobilização da biomassa *Sargassum sp.* em matrizes cerâmicas pelo processo sol-gel. 2007. 234f.

GHOSH, Dipa; BHATTACHARYYA, Krishna G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied clay science**, v. 20, n. 6, p. 295-300, 2002

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Corantes têxteis. **Química nova**, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management** 2009, 90, 2313.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water research**, v. 34, p. 1543-1550, 2000.

Hang, P.T., Brindley, G.W., 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities [clay-organic studies XVIII]. **Clays Clay Miner.** 18, 203–212.

HO, H. S., McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry** 34, p. 451–465, 1999.

IMMICH, Ana Paula Serafini et al. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente, p. 13-119, 2006.

JEON, D. J. J., YEOM, S. H. Recycling wasted biomaterial, crab shell, as an adsorbent for the removal of high concentration of phosphate. **Bioresource Technology**, 100, p.2646-2649, 2009

JORGE, ISABELLA RIBEIRO; TAVARES, FERNANDA PERES; SANTOS, Kássia G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.

LARGITTE, L., PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LEÃO, M. M. D. et al. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. **Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente**, 2002.

MEILI, L. et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in biophysics and molecular biology**, 2018.

MIYAH, Youssef et al. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 74-81, 2018.

MOUNI, L. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 38-45, 2018.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, n.61, n.6, p.379- 385, 1991.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**, 2012.

OTHMAN, N. H. et al. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p. 2803-2811, 2018.

PAIVA, TMN et al. Estudo comparativo de adsorção de corante têxtil utilizando carvão ativado e conchas de ostras *crassostrea rhizophorae*. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ**. 2014.

RAMOS, Cristiana Sofia dos Santos Ferreira et al. **Tratamento de águas contaminadas com cobre por biossorção em cascas de crustáceos**, p 3-56, fev. 2008.

Raposo, F., De La Rubia, M.A., Borja, R., 2009. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **J. Hazard. Mater.** 165, 291–299.

REGALBUTO, J. ROBLES, R. J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illionis: Chicago, 2004.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHIMMEL, Daiana et al. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. p. 2-83, 2008.

SOARES, Maria Clara de Souza. **BIOSSORÇÃO DE CORANTE REATIVO UTILIZANDO CARANGUEJO UÇÁ (Ucides cordatus) JOÃO**. 2019.

SILVA, A. T. **Influência da Temperatura na Adsorção do Corante Azul de Metileno Utilizando Serragem de Pinus Elliottii como um Adsorvente Alternativo: Um Modelo para o Tratamento de Efluentes Têxteis**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, D; DEBACHER, N. A. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalentes provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Quimica Nova**, v. 33, n 5, p. 1053-1058, 2010.

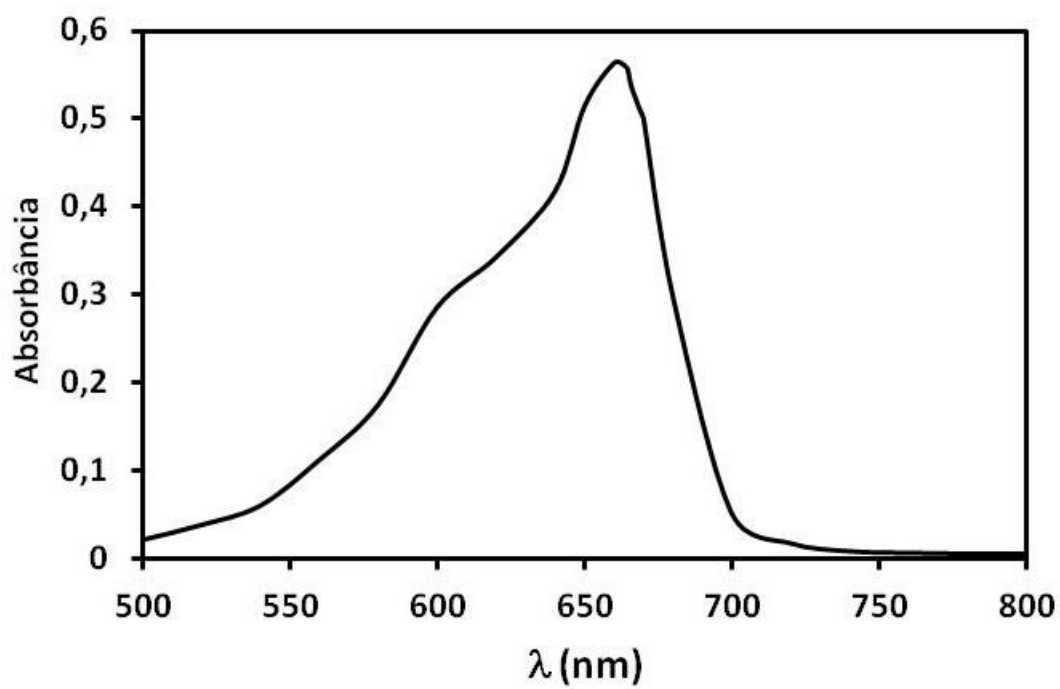
TABORDA, Inês Pinto et al. **Tratamento de águas contaminadas com crómio por adsorção em biossorventes catiónicos (cascas de crustáceos)**. p. 6-42, 2009.

TRAN, H. N., et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WINNIE, H. Y. N.; BALASUBRAMANIAN, R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions. **Desalination**, 266, p. 195-200, 2011.

.

**APÊNDICE A: Determinação do comprimento de onda máximo (λ_{MAX})
para o Azul de Metileno**



APÊNDICE B: Curva de Calibração par o Azul de Metileno